

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240105

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 59/00	LMP	8215-4 J		
	LMN	8215-4 J		
C 0 8 K 3/00				
C 0 8 L 23/26	LDA	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平5-27675	(71)出願人	390006323 ポリプラスチック株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22)出願日	平成5年(1993)2月17日	(72)発明者	宮脇 恵一 静岡県富士市宮下324
		(72)発明者	芹澤 鐘 静岡県三島市三恵台21-4
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂とから成るポリマーブレンドの樹脂間の親和性を改良し、ポリアセタール樹脂の機械的、熱的特性を損なうことなく耐衝撃性の改良を表現した樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 熱可塑性ポリアセタール樹脂100重量部に対して、(B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂1～100重量部、(C) エステル化反応触媒0.01～5重量部、及び(D) 充填剤0～150重量部を配合する。

(2)

特開平6-240105

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 熱可塑性ポリアセタール樹脂100 重量部に対して、

(B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂1～100 重量部、

(C) エステル化反応触媒0.01～5 重量部、及び

(D) 繊維状充填剤、粉粒状充填剤、板状充填剤及び中空状充填剤から選ばれる1種以上の充填剤0～150 重量部を配合して成るポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】(B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂が、ポリオレフィン系樹脂100 重量部を酸無水物0.1～30重量部で変性したものである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】(C) エステル化反応触媒が、ピリジン類もしくはその誘導体又はそれらの塩及び3級アミンもしくはその誘導体からなる群より選ばれる1種又は2種以上である請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】(C) エステル化反応触媒が、4級アンモニウム塩もしくはその誘導体、脂肪族有機酸、芳香族有機酸又はそれらの塩、有機金属化合物、塩化亜鉛、マグネシウムチタネート及びマグネシウムジルコネートからなる群より選ばれる1種又は2種以上である請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】(A) ポリアセタール樹脂が、樹脂中の水酸基の含有量が30mmol/kg 以上のものである請求項1～4の何れか1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂とから成るポリマーブレンドの樹脂間の親和性を改良し、ポリアセタール樹脂の機械的、熱的特性を損なうことなく耐衝撃性の改良を實現した樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリアセタール樹脂は、機械的、熱的特性、電気的特性、蠕動性、成形性、成形品の寸法安定性等において優れた特性を持っており、構造材料や機械部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等に広く使用されている。しかし、例えば家電製品のハウジングなどのように高い耐衝撃性を必要とされる用途に用いた場合には耐衝撃強度が不十分である等の欠点を有していた。このような欠点を改善するために、従来は、例えばポリウレタンやオレフィン系エラストマー等のゴム状成分をブレンドするなどの方法が試みられてきた。しかしながら、添加したエラストマー成分とポリアセタール樹脂との親和性が良くないために、単純に熔融混練しただけでは分散不良が起きたり、また、両樹脂間の界面結合強度が不十分な為ポリアセタール樹脂の優れた特性が損なわれたり、成形品の

2

表面割離を起こしたり、耐衝撃性が十分得られない等の問題がある。この問題を克服するために、例えばポリオレフィン樹脂にメチルメタクリレート等の極性なモノマー成分を導入した共重合体や、反応性のグリンジル基を分子構造中に含む樹脂をポリアセタール樹脂に配合する等の改良が行われたが、ポリアセタールの耐衝撃性の改善が不十分で実用化されるまでには至っていない。

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等はかかる点について鋭意検討した結果、熱可塑性ポリアセタール樹脂に反応性に富む酸無水物基を持つポリオレフィン系樹脂と、これらの反応を促進させるための触媒を配合することで、ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂との親和性を改良し、ポリアセタール樹脂の優れた機械的、熱的特性を損なうことなく耐衝撃性を付加された成形樹脂材料とすることに成功し本発明を完成するに至った。即ち本発明は、(A) 熱可塑性ポリアセタール樹脂100 重量部に対して、(B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂1～100 重量部、(C) エステル化反応触媒0.01～5 重量部、及び(D) 繊維状充填剤、粉粒状充填剤、板状充填剤及び中空状充填剤から選ばれる1種以上の充填剤0～150 重量部を配合して成るポリアセタール樹脂組成物である。

【0004】以下、本発明の構成成分について説明する。本発明におけるポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン単位(—CH₂O—)を主たる繰り返し構成単位とする高分子化合物を主成分とする熱可塑性樹脂で、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサン、テトラオキサン等を通常の方法にて単独重合したもの、又はこれらの2種以上から成る共重合体、又は該単重合体とエチレンオキンド、プロピレンオキンド、オキサシクロブタン、1, 3-ジオキサラン等の環状エーテル、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン等の環状エステル、あるいはある種のビニル化合物等との共重合体が、(A) 成分として使用される。また、該ポリアセタール樹脂はその分子末端の一部がエーテル結合、エステル結合等に変換されていてもよい。更に、該ポリアセタール樹脂の一部または全部が、例えば下記に示すような方法にて製造された水酸基含有量の多いポリアセタール樹脂(以下、高水酸基ポリアセタール樹脂と称する)であればさらに好ましく、かかる場合には本発明の効果はより顕著である。また、この場合においてポリアセタール樹脂中の水酸基含有量が30mmol/kg 以上になれば、特に好ましい結果が得られる。上記高水酸基ポリアセタール樹脂を製造する方法としては、例えば、トリオキサンをBF₃等のカチオン開始剤にて重合を行う際に、水、エチレングリコール、グリセリン、グリンドール等の水酸基を含有する化合物を少量添加する方法等があるが、その製法は特に限定するものではない。また、その重合度や分枝の有無、ホモポリマーか共重合体か、あるいはランダム、ブロック、グラ

(3)

特開平6-240105

3

フト等の共重合タイプを問わない。又、水酸基の結合部位も特に制限するものではない。

【0005】本発明の(B)成分は、ポリオレフィン系樹脂を酸無水物で変性した酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂である。ここで用いられるポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン等の α -オレフィンの単重合体、又はこれらの二種以上から成るランダム、ブロック、又はグラフト共重合体、又はこれらに

1、4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2、5-ノルボナジエン等の非共役ジエン、ブタジエン、イソブレン、ビヘリレン等の共役ジエン成分、アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -不飽和酸又はそのエステル等の誘導体、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、又は酢酸ビニル等のビニルエステル、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテルやこれらのビニル系化合物の誘導体等のモノマー成分のうちの1種以上を含んで成るランダム、ブロック、又はグラフト共重合体などが挙げられ、その重合度、側鎖や分岐の有無や程度、共重合組成比等の如何を問わない。又、変性に使用する酸無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水コハク酸等の不飽和カルボン酸無水物、またはその誘導体から選ばれた1種以上のものなどが用いられる。また、その変性方法としては、ポリオレフィン系樹脂と無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物又はその誘導体を溶液状態又は熔融状態で適当な有機過酸化剤等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法等が好適であるが、特にその製造法を限定するものではない。ここで、両成分の配合量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、酸無水物0.1～30重量部が適当である。酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂中の有効な酸無水物の量が少なすぎる場合にはポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂間の親和性が十分に改善されないため、本発明の効果が得られず、多すぎた場合にはゲル化を起こし、分散性不良や成形不良の原因になる場合がある。又、(B)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して1～100重量部、好ましくは5～50重量部である。(C)成分の配合量の低すぎる場合には本発明の効果が十分に発揮されず、あまりに多い場合にはポリアセタール樹脂の特性を損なってしまう。

【0006】本発明で用いられる(C)成分であるエステル化反応促進用の触媒としては、ビリジン、4-ジメチルアミノビリジン、4-ヒドロキシビリジン等のビリジン誘導体やそれらの塩、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチレンジアミン、N、N'-ジメチルピペリジン、ベンジルメチルアミン、ジメチルアニリン等の三級アミン類及びその誘導体、トリメチルベンジルア

4

ンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩及びその誘導体、酢酸、安息香酸等の脂肪族有機酸、芳香族有機酸や酢酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸ナトリウム等の有機酸の塩、テトラブチルジルコネート、ジルコニウムナフテート、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、テトラフェニルスズ、酢酸亜鉛、シュウ酸第一スズ、ナフテン酸亜鉛、鉄アセチルアセテート、ナフテン酸マンガン、トリフェニルアンチモン、トリブチルアンチモン、トリフェニルビスマス、ジブチルスズジクロライド等の有機金属化合物、塩化亜鉛、マグネシウムチタネート、マグネシウムジルコネートの各種の金属化合物等が挙げられ、これらの内の1種以上を添加することが出来る。特に好ましい触媒としては、熱安定性、色相等の面からビリジン類もしくはその誘導体又はそれらの塩及び3級アミンもしくはその誘導体が挙げられる。(C)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して0.01～5重量部が適当である。触媒量が少なすぎた場合には、十分に反応が進まず、本発明の効果をj得ることが出来ない。

【0007】本発明で用いる(D)成分の充填剤は必ずしも必須の成分ではないが、機械的強度、耐熱性、寸法安定性、電気的性質等の性能に優れた成形品を得るためには配合することが好ましい。(D)成分としては目的に応じて繊維状、粉粒状、板状、又は中空状の充填剤が用いられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリコン繊維、シリカ・アルミナ繊維、シリコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、更に、ステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属繊維状物等の有機質繊維状物質が挙げられ、特にガラス繊維又はカーボン繊維が多用される。なお、芳香族ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂等の高融点有機質繊維状物質も使用することができる。粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、硅藻土、ウォラスナイトの如き硫酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属酸化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、その他の炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔等が挙げられ、中空状充填剤としては、シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーン等が挙げられる。又、これら充填剤としては、その表面が有機シラン、有機ボラン、有機チタネート、ウレタン等により処理されたものも好ましく用いることができる。これらの充填剤は1種又は2種以上を併用して使用することが可能である。繊維状充填剤、特にガラス繊維又はカーボン繊維と、粉粒状又は板状充填剤の併用は特に機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上

(4)

特開平6-240105

5

6

で好ましい組み合わせである。(D) 成分の配合量は(A)成分100重量部に対して150重量部以下であり、添加量が過大になると成形加工性や耐性を害し好ましくない場合がある。

【0008】本発明の組成物は、上述した各成分を種々の方法で熔融混合することによって調整される。例えば、アセタール樹脂と酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂及び触媒の所定量を熔融混練し、冷却した後ペレット状に切断する方法が挙げられるが、各成分の配合時期やその方法については特に限定するものではない。なおこの時、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、光保護剤、亜燐酸塩安定剤、過酸化水素分解剤、塩基性補助剤、増粘剤、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤等の添加剤を本発明の物性を損なわない範囲において任意の量を配合してもよい。更に、本発明の組成物にはその物性を損なわない範囲に限り他の重合体を適宜配合することが可能である。なお、本発明によって得られる組成物は、通常の方法で成形することが出来る。

【0009】

【発明の効果】本発明によって得られる組成物は、ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂の親和性を改良することにより、熱的性質や機械的強度においてはポリアセタール樹脂の優れた性質を保持しつつ、耐衝撃性を著しく改善し、分散樹脂の分散不良に基づく成形品の外観不良や表面割傷もなく、多くの用途への応用が期待できる。

【0010】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

(A) ポリアセタール樹脂100重量部と、ポリプロピレン樹脂(三井石油化学工業(株)製、ハイホールJ44

(1) 100重量部を無水マレイン酸10重量部で変性した(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIを5重量部、及び(C) 成分の触媒としてジメチルアミノピリジン0.2重量部とを混合し、30mmの2軸押出機にて設定温度190℃、スクリー回転数80rpmで熔融混練し、ペレット化した。次いで、該ペレットより射出成形機にて試験片に成形し、下記アイゾット衝撃強度、表層剥離試験の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【アイゾット衝撃強度】ASTM D256に従い、ノッチ付きの衝撃強度(kgf・cm/cm)を測定した。

【表層剥離試験】試験片表面にセロハンテープを張り付け、引き剥がした後、剥離状況を目視で評価し、剥離の見られなかったものを○で、見られたものを×とした。

実施例2～4

表1に示す如く、(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIの配合量を変化させた以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表1に示す。

比較例1

ポリアセタール樹脂単独の配合にて、実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表1に示す。

比較例2～4

(B) 成分、(C) 成分の配合量を変化させた以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表1に示す。

【0011】実施例5

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIに代えて、無水マレイン酸変性率をポリプロピレン100重量部に対して5重量部とした無水マレイン酸変性ポリプロピレンIIを20重量部配合した以外は、実施例2と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表2に示す。

実施例6

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIIに代えて、無水マレイン酸変性率をポリプロピレン100重量部に対して25重量部とした無水マレイン酸変性ポリプロピレンIIを20重量部配合した以外は実施例5と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表2に示す。

比較例5

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIIIに代えて、ポリプロピレン100重量部に対してマレイン酸10重量部で変性したマレイン酸変性ポリプロピレンを20重量部配合した以外は、実施例6と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表2に示す。

比較例6

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIIIに代えて、未変性のポリプロピレン樹脂20重量部を配合した以外は、実施例6と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表2に示す。

【0012】実施例7～8

(C) 成分であるジメチルアミノピリジンの配合量を変化させた以外は実施例2と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表3に示す。

実施例9～13

(C) 成分としてトリエチレンジアミン、トリメチルベンジルアンモニウムコロライド、酢酸ナトリウム、テトラブチルジルコネート又は塩化亜鉛を使用した以外は、実施例2と同様に試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表3に示す。

【0013】実施例14

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIに代えて、エチレンプロピレン共重合体(EPR)100重量部に対して無水マレイン酸10重量部で変性した無水マレイン酸変性EPR20重量部を配合した以外は、実施例2と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表4に示す。

(5)

特開平6-240105

7

8

比較例7

(B) 無水マレイン酸変性EPRに代えて、未変性EPRを用いた以外は、実施例14と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表4に示す。

【0014】実施例15～17、比較例8～11

更に(D)成分としてガラスファイバーを配合した以外は、前記実施例と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表5に示す。

【0015】実施例18～19、比較例12～14

(A)成分として、水酸基含有量100mmol/kgの官水酸基ポリアセタール樹脂を用いた以外は、前記実施例と同様に試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表6に示す。

実施例20～21

更に(D)成分としてガラスファイバーを配合した場合について、実施例18～19と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表6に示す。

比較例15～18

更に(D)成分としてガラスファイバーを配合した場合について、比較例12～14と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表6に示す。

【0016】実施例22～25

(D)成分としてガラスファイバー以外の充填剤を配合した場合、ガラスファイバーとマイカを併用した場合について、前記実施例と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表7に示す。

比較例19～22

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIに代えて、未変性ポリプロピレンを用いた以外は、実施例22～25と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。組成と評価結果を表7に示す。

【0017】

【表1】

単位	重量部	重量部	重量部	kg/cm	
(A) ポリアセタール樹脂	100	5	0.2	11.5	○
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンI	100	40	0.2	14.8	○
(C) ジメチルアミノピリジン	100	20	0.2	12.1	○
100倍薄切試片	100	100		6.5	○
初回試験試片	100	100	0.2	18.2	○
比較例1	100			6.5	○
比較例14	100			6.5	○
比較例3	100			6.5	○
比較例2	100		0.2	6.4	○
比較例3	100	120	0.4	13.1	×
比較例4	100	20		5.7	×

40

【0018】

【表2】

(5)

特開平6-240105

9

10

	単位	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	100	100	100	100
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンII	重量部	20			
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIII	重量部		20		
(B') マレイン酸変性ポリプロピレン	重量部			20	
(B'') 未変性ポリプロピレン	重量部				20
(C) ジメチルアミノピリジン	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2
120℃衝撃強度	kgf/cm/cm	11.6	13.6	5.8	3.5
表面硬度	—	○	○	×	×

【0019】

【表3】

(7)

特開平6-240105

	単位	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100
(B) 無水マレイン酸好生ポリプロピレンI	重量部	20	20	20	20	20	20	20
(C) ジメチルアミノピリジン	重量部	0.00	4					
(C) トリエチレンジアミン	重量部			0.2				
(C) トリメチルベンジルアルブモニウムクロライド	重量部				0.2			
(C) 酢酸ナトリウム	重量部					0.1		
(C) テトラブチルジルコネート	重量部						0.2	
(C) 塩化鉛	重量部							0.2
100℃時粘度	kg/cm ²	11.7	13.3	12.0	10.3	9.8	10.7	10.1
表層膜形成	—	○	○	○	○	○	○	○

【0020】

40 【表4】

(8)

特開平6-240105

13

14

	単位	実施例14	比較例7
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	100	100
(B) 無水マレイン酸変性EPR	重量部	20	
(B') 未変性EPR	重量部		20
(C) ジメチルアミノピリジン	重量部	0.2	0.2
1200修飾強度	kgf/cm ²	18.9	5.7
表面剥離試験	—	○	×

【0021】

【表5】

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention improves the compatibility between the resin of the polymer blend which consists of thermoplastic polyacetal resin and polyolefine system resin, and it relates to the resin constituent which realized shock-proof amelioration, without spoiling the mechanical and thermal property of polyacetal resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyacetal resin has the property which was excellent in a mechanical and thermal property, electrical characteristics, sliding nature, a moldability, the dimensional stability of mold goods, etc., and is widely used for an electrical machinery and apparatus, autoparts, a precision machinery component, etc. as a structural material, a mechanism element, etc. however -- for example, when it uses for the application for which high shock resistance is needed like housing of home electronics, field impact strength is inadequate -- etc. -- it had the fault. In order to improve such a fault, the approach of blending rubber-like components, such as polyurethane and an olefin system elastomer, conventionally has been tried. However, since the compatibility of the ERASUMA component and polyacetal resin which were added is not good, and it is inadequate just to have carried out melting kneading simply as for the interface bond strength between both resin, a maldistribution occurs, the property which was excellent in polyacetal resin is spoiled, surface exfoliation of mold goods is caused, or there are problems -- shock resistance is not obtained enough. Although amelioration of blending with polyacetal resin the copolymer which introduced the comonomer component with polar methyl methacrylate etc. into polyolefine resin in order to conquer this problem, and the resin which contains a reactant glycidyl group in the molecular structure was performed, it will not have resulted, by the time it is put in practical use by the shock-proof improvement of polyacetal being inadequate.

[0003]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention person etc. is blending the catalyst for promoting these reactions with the polyolefine system resin which has the acid-anhydride radical which is rich in reactivity in thermoplastic polyacetal resin as a result of examining this point wholeheartedly, and improved the compatibility of polyacetal resin and polyolefine system resin, and without spoiling the mechanical and thermal property which was excellent in polyacetal resin, it succeeds in considering as the shaping resin ingredient to which shock resistance was added, and came to complete this invention. That is, this invention is (A). Thermoplastic polyacetal resin 100 It is (B) to the weight section. Acid-anhydride denaturation polyolefine system resin 1-100 The weight section and (C) The esterification reaction catalyst 0.01 - 5 weight sections, and (D) One or more sorts of bulking agents 0-150 chosen from a fibrous bulking agent and powder-like bulking agent, a tabular bulking agent, and a hollow-like bulking agent It is the polyacetal resin constituent which blends the weight section and changes.

[0004] Hereafter, the constituent of this invention is explained. The polyacetal resin in this invention is an oxy-methylene unit (-CH₂O-). It is thermoplastics which uses as a principal component the main high molecular compound repeatedly made into a configuration unit. What homopolymerized

formaldehyde or a trioxane, tetra-oxane, etc. by the usual approach, Or the copolymer which consists of these two or more sorts or this monomer, and ethylene oxide, A copolymer with cyclic ester, such as cyclic ether, such as propylene oxide, OKISA cyclobutane, 1, and 3-dioxolane, beta propiolactone, and gamma-butyrolactone, or a vinyl compound of a certain kind is (A). It is used as a component. Moreover, as for this polyacetal resin, a part of the molecule end may be changed into ether linkage, an ester bond, etc. Furthermore, if a part or all of this polyacetal resin is polyacetal resin with many hydroxyl-group contents manufactured by the approach as shown below (wealth hydroxyl-group polyacetal resin is called hereafter), it is still more desirable and, in this case, the effectiveness of this invention is more remarkable. Moreover, the hydroxyl-group content in polyacetal resin is 30 mmol/kg in this case. If it becomes above, a desirable result will be obtained especially. as the approach of manufacturing the above-mentioned wealth hydroxyl-group polyacetal resin -- a trioxane -- BF₃ etc. -- although there is the approach of carrying out little addition of the compound containing hydroxyl groups, such as water, ethylene glycol, a glycerol, and glycidol, etc. in case a polymerization is performed in a cation initiator, especially the process is not limited. Moreover, copolymerization types, such as the degree of polymerization or existence of branching, a homopolymer, a copolymer or random, a block, and a graft, are not asked. Moreover, especially the binding site of a hydroxyl group is not restricted, either.

[0005] (B) of this invention A component is acid-anhydride denaturation polyolefine system resin which denaturalized polyolefine system resin with the acid anhydride. As polyolefine system resin used here Ethylene, a propylene, a butene, a hexene, octene, nonene, decene, The homopolymer of alpha olefins, such as dodecen, or the random which consists of these two or more sorts, To a block, a graft copolymer, or these, 1, 4-hexadiene, Nonconjugated diene, such as dicyclopentadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, 2, and 5-NORUBONA diene, Conjugated diene components, such as a butadiene, an isoprene, and piperylene, an acrylic acid, Derivatives, such as alpha, such as a methacrylic acid, beta partial saturation acid, or its ester, acrylonitrile, Vinyl ester, such as aromatic series vinyl compounds, such as styrene and alpha methyl styrene, or vinyl acetate, The random which changes including one or more sorts in comonomer components, such as vinyl ether, such as vinyl methyl ether, and a derivative of these vinyl system compounds, a block, or a graft copolymer is mentioned, and how, such as the polymerization degree, a side chain, the existence of branching or extent, and a copolymerization presentation ratio, is not asked. Moreover, as an acid anhydride used for denaturation, one or more sorts of things chosen from unsaturated-carboxylic-acid anhydrides, such as a maleic anhydride, an anhydrous citraconic acid, itaconic acid anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, an anhydrous NAJIKKU acid, an anhydrous methyl NAJIKKU acid, and an allyl compound succinic anhydride, or the derivative of those are used. Moreover, although the approach to which heat unsaturated-carboxylic-acid anhydrides, such as polyolefine system resin and a maleic anhydride, or the derivative of those with radical initiators, such as suitable organic peroxide, in the state of a solution condition or melting, and it is made to react as the denaturation approach is suitable, especially the manufacturing method is not limited. Here, the loadings of both components are polyolefine system resin 100. An acid anhydride 0.1 - 30 weight sections are suitable to the weight section. Since the compatibility between polyacetal resin and polyolefine system resin is not fully improved when there are too few amounts of the effective acid anhydride in acid-anhydride denaturation polyolefine system resin, the effectiveness of this invention is not acquired, but when many [too], it may become the cause of a lifting, poor dispersibility, and poor shaping about gelation. moreover, (B) the loadings of a component -- (A) Component 100 the weight section -- receiving -- 1-100 the weight section -- it is 5 - 50 weight section preferably. (B) When the loadings of a component are too low, it is not fully demonstrated, but the effectiveness of this invention will spoil the property of polyacetal resin, when many [too much].

[0006] (C) used by this invention As a catalyst for esterification reaction promotion which is a component Pyridine derivatives and those salts, such as a pyridine, 4-dimethylaminopyridine, and 4-pyrrolidinopyridine, A triethylamine, trimethylamine, triethylenediamine, N, and N'-dimethyl piperidine, The third class amines and its derivatives, such as benzyl monomethylamine and dimethylaniline, Quarternary ammonium salt and its derivatives, such as trimethyl benzyl

ammoniumchloride, Aliphatic series organic acids, such as an acetic acid and a benzoic acid, an aromatic series organic acid, and sodium acetate, The salt of organic acids, such as sodium lauryl sulfate and Para toluenesulfonic acid sodium, Tetrabutyl zirconate, zirconium NAFUTETO, tetrabutyl titanate, Tetra-octyl titanate, tetra-phenyl tin, zinc acetate, the first tin of oxalic acid, Zinc naphthenate, iron acetyl acetate, manganese naphthenate; triphenyl antimony, Various kinds of metallic compounds of organometallic compounds, such as tributyl antimony, a triphenyl bismuth, and dibutyltin dichloride, a zinc chloride, magnesium titanate, and magnesium zirconate etc. are mentioned, and one or more of sorts of these can be added. As a desirable catalyst, pyridines, its derivative or those salts and tertiary amine, or its derivative is especially mentioned from fields, such as thermal stability and a hue. (C) The loadings of a component are (A). 0.01 - 5 weight section is suitable to the component 100 weight section. When there are too few amounts of catalysts, a reaction cannot fully progress and effectiveness of this invention cannot be acquired.

[0007] (D) used by this invention Although the bulking agent of a component is not necessarily an indispensable component, blending is desirable in order to obtain mold goods excellent in engine performance, such as a mechanical strength, thermal resistance, dimensional stability, and an electrical property. (D) As a component, the bulking agent of the shape of the shape of fibrous and a powder, tabular, or hollow is used according to the purpose. As a fibrous bulking agent, inorganic fiber-like matter, such as metal fiber-like objects, such as a glass fiber, an asbestos fiber, carbon fiber, silicon fiber, a silica alumina fiber, a zirconia fiber, a boron nitride fiber, nitriding silicon fiber, a boron fiber, titanic-acid potash fiber and also stainless steel, aluminum, titanium, copper, and brass, is mentioned, and especially a glass fiber or carbon fiber is used abundantly. In addition, high-melting organic fibrous material, such as aromatic polyamide resin, a fluororesin, and acrylic resin, can also be used. As a powder-like bulking agent, carbonates, such as carbon black, a silica, quartz powder, a glass bead, glass powder, calcium silicate, aluminum silicate, a kaolin, talc, clay, diatomite, the silic acid salt like a WORASU night, ferrous oxide, titanium oxide, the metallic oxide like an alumina, a calcium sulfate, a sulfate of the metal like a barium sulfate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, and a dolomite, other carbonization silicon, nitriding silicon, boron nitride, various metal powder, etc. are mentioned. As a tabular bulking agent, a mica, a glass flake, various metallic foils, etc. are mentioned, and milt balun, metal balun, glass balun, etc. are mentioned as a hollow-like bulking agent. Moreover, as these bulking agents, that by which the front face was processed by the organic silane, organic borane, organic titanate, urethane, etc. can also be used preferably. These bulking agents can use together and use one sort or two sorts or more. Especially concomitant use of a fibrous bulking agent especially a glass fiber or carbon fiber, and the shape of a powder and a tabular bulking agent is a combination desirable when it has a mechanical strength, dimensional accuracy, an electrical property, etc. (D) The loadings of a component are (A). Component 100 It is 150 to the weight section. If it is below the weight section and an addition becomes excessive, fabrication nature and toughness may be injured and it may not be desirable.

[0008] The constituent of this invention is adjusted by carrying out melting mixing of each component mentioned above by various approaches. For example, although melting kneading of the specified quantity of acetal resin, acid-anhydride denaturation polyolefine system resin, and a catalyst is carried out, and the approach of cutting to a pellet type is mentioned after cooling, about the combination stage of each component, or especially its approach, there is nothing what is limited. in addition, this time -- the need -- responding -- the increase of an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an optical protective agent, a phosphite stabilizer, a peroxide decomposition agent, and a basic adjuvant -- a nucleating additive -- the amount of arbitration may be blended in the range which does not spoil the physical properties of this invention for additives, such as a plasticizer, lubricant, an antistatic agent, a flame retarder, and a coloring agent. Furthermore, it is possible to restrict to the range which does not spoil the physical properties to the constituent of this invention, and to blend other polymers suitably. In addition, the constituent obtained by this invention can be fabricated by the usual approach.

[0009]

[Effect of the Invention] Holding the property which was excellent in polyacetal resin in the thermal

property or the mechanical strength by improving the compatibility of polyacetal resin and polyolefine system resin, it improves shock resistance remarkably, and does not have the poor appearance of mold goods and surface exfoliation which are based badly [distribution of distributed resin], either, and the constituent obtained by this invention can expect the application to many applications.

[0010]

[Example] Although an example explains this invention still more concretely below, this invention is not limited to these.

Example 1 (A) Polyacetal resin 100 The weight section and polypropylene resin 100 (yes the Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make, pole J440) (B) which denaturalized the weight section in the maleic-anhydride 10 weight section They are 5 weight sections and (C) about maleic-anhydride denaturation polypropylene I. It is the dimethylamino pyridine 0.2 as a catalyst of a component. The weight section is mixed and they are laying temperature 190 ** and screw-speed 80rpm with a 30mm biaxial extruder. Melting kneading was carried out and it pelletized. Subsequently, from this pellet, it fabricated with the injection molding machine to the test piece, and evaluation of the following Izod impactive strength and a surface friction test was performed. An evaluation result is shown in Table 1. [Izod impactive strength] ASTM D256 It followed and impact strength (kgf-cm/cm) with a notch was measured.

[Surface friction test] After sticking the cellophane tape and tearing off on a test piece front face, viewing estimated the exfoliation situation and what was seen by O in what exfoliation was not regarded as was made into x.

It is (B) as shown in two to example 4 table 1. Except having changed the loadings of maleic-anhydride denaturation polypropylene I, the test piece was produced like the example 1 and it evaluated similarly.

A presentation and an evaluation result are shown in Table 1.

the example of a comparison -- 1 polyacetal resin, the test piece was produced like the example 1 and independent combination estimated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 1.

Examples 2-4 of a comparison (B) A component and (C) Except having changed the loadings of a component, the test piece was produced like the example 1 and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 1.

[0011] Example 5 (B) It replaces with maleic-anhydride denaturation polypropylene I, and is polypropylene 100 about the rate of maleic-anhydride denaturation. Except having carried out 20 weight sections combination of the maleic-anhydride denaturation polypropylene II made into 5 weight sections to the weight section, the test piece was produced like the example 2 and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 2.

Example 6 (B) It replaces with maleic-anhydride denaturation polypropylene II, and is polypropylene 100 about the rate of maleic-anhydride denaturation. Maleic-anhydride denaturation polypropylene III made into 25 weight sections to the weight section Except having carried out 20 weight sections combination, the test piece was produced like the example 5 and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 2.

Example 5 of a comparison (B) Maleic-anhydride denaturation polypropylene III It replaces with and is polypropylene 100. Except having carried out 20 weight sections combination of the maleic-acid denaturation polypropylene which denaturalized in the maleic-acid 10 weight section to the weight section, the test piece was produced like the example 6 and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 2.

Example 6 of a comparison (B) Maleic-anhydride denaturation polypropylene III It replaced with, and except having blended the non-denaturalized polypropylene resin 20 weight section, the test piece was produced like the example 6 and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 2.

[0012] Examples 7-8 (C) Except having changed the loadings of the dimethylamino pyridine which is a component, the test piece was produced like the example 2 and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 3.

Examples 9-13 (C) Except having used triethylenediamine, trimethyl benzyl ammonium KORORAIDO, sodium acetate, tetrabutyl zirconate, or a zinc chloride as a component, the test piece was produced like the example 2 and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 3.

[0013] Example 14 (B) It replaces with maleic-anhydride denaturation polypropylene I, and is ethylene propylene rubber (EPR) 100. Maleic-anhydride denaturation EPR 20 which denaturalized in the maleic-anhydride 10 weight section to the weight section Except having blended the weight section, the test piece was produced like the example 2 and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 4.

Example 7 of a comparison (B) It replaced with the maleic-anhydride denaturation EPR, and except having used Native EPR, the test piece was produced like the example 14 and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 4.

[0014] examples 15-17 and the examples 8-11 of a comparison -- further -- (D) Except having blended glass fiber as a component, the test piece was produced like said example and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 5.

[0015] Examples 18-19 and examples 12-14 of a comparison (A) As a component, except having used the wealth hydroxyl-group polyacetal resin of hydroxyl-group content 100 mmol/kg, the test piece was produced like said example and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 6.

examples 20-21 -- further -- (D) About the case where glass fiber is blended as a component, the test piece was produced like examples 18-19, and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 6.

the examples 15-18 of a comparison -- further -- (D) About the case where glass fiber is blended as a component, the test piece was produced like the examples 12-14 of a comparison, and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 6.

[0016] Examples 22-25 (D) When bulking agents other than glass fiber were blended as a component, about the case where glass fiber and a mica are used together, the test piece was produced like said example and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 7.

Examples 19-22 of a comparison (B) It replaced with maleic-anhydride denaturation polypropylene I, and except having used native polypropylene, the test piece was produced like examples 22-25, and it evaluated similarly. A presentation and an evaluation result are shown in Table 7.

[0017]

[Table 1]

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレン I	重量部	5	20	40	80			120	20
(C) ジメチルアミノピリジン	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.4	
Izod衝撃強度	kgfcm/cm	11.5	12.1	14.8	18.2	6.5	6.4	13.1	5.7
表面割離試験	—	○	○	○	○	○	○	×	×

[0018]

[Table 2]

	単位	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	100	100	100	100
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンII	重量部	20			
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIII	重量部		20		
(B') マレイン酸変性ポリプロピレン	重量部			20	
(B') 未変性ポリプロピレン	重量部				20
(C) ジメチルアミノピリジン	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2
Izod衝撃強度	kgfcm/cm	11.6	13.6	5.8	3.5
表層剥離試験	—	○	○	×	×

[0019]

[Table 3]

	単位	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンI	重量部	20	20	20	20	20	20	20
(C) ジメチルアミノピリジン	重量部	0.03	4					
(C) トリエチレンジアミン	重量部			0.2				
(C) トリメチルベンジルアンモニウムクロライド	重量部				0.2			
(C) 酢酸ナトリウム	重量部					0.1		
(C) テトラブチルジルコネート	重量部						0.2	
(C) 塩化亜鉛	重量部							0.2
Izod衝撃強度	kgfcm/cm	11.7	13.3	12.0	10.3	9.8	10.7	10.1
表面線膨張試験	—	○	○	○	○	○	○	○

[0020]

[Table 4]

	単位	実施例14	比較例7
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	100	100
(B) 無水マレイン酸変性EPR	重量部	20	
(B') 未変性EPR	重量部		20
(C) ジメチルアミノピリジン	重量部	0.2	0.2
Izod衝撃強度	kgfcm/cm	18.9	5.7
表層剝離試験	—	○	×

[0021]

[Table 5]

	単位	実施例15	実施例16	実施例17	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンI	重量部	20	30	50				
(B') 未変性ポリプロピレン	重量部						20	50
(C) ジメチルアミノピリジン	重量部	0.2	0.2	0.3			0.2	0.2
(D) ガラスファイバー	重量部	20	40	80	20	80	20	80
Izod衝撃強度	kgfcm/cm	22.1	25.7	28.9	8.4	10.1	5.0	6.0
表面剥離試験	—	○	○	○	○	×	×	×

[0022]

[Table 6]

	単位	実施例18	実施例19	比較例12	比較例13	比較例14	実施例20	実施例21	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
(A) 富水敏感ポリアセタール樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 無水マレイン敏感性ポリプロピレンI	重量部	20	50				20	50				
(B') 未反応性ポリプロピレン	重量部				20	50					20	50
(C) ジメチルアミノピリジン	重量部	0.2	0.3		0.2	0.3	0.2	0.3			0.2	0.3
(D) ガラスファイバー	重量部						30	60	30	80	30	60
Izod衝撃強度	kgfcm/cm	15.0	18.2	6.0	4.2	4.5	27.4	33.2	7.6	8.2	4.3	6.7
表面状態試験	—	○	○	○	×	×	○	○	○	×	×	×

[0023]

[Table 7]

	単位	実施例12	比較例19	実施例23	比較例20	実施例24	比較例21	実施例25	比較例22
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンI	重量部	30		30		30		30	
(B') 未変性ポリプロピレン	重量部		30		30		30		30
(C) ジメチルアミノピリジン	重量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(D) ガラスファイバー	重量部							20	20
(D) ガラスビーズ	重量部	30	30						
(D) マイカ	重量部			30	30			10	10
(D) ガラスバルーン	重量部					30	30		
Izod衝撃強度	kgf cm/cm	9.8	2.0	9.5	1.6	9.5	1.9	16.6	4.6
表層軟化試験	—	○	×	○	×	○	×	○	×

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Thermoplastic polyacetal resin 100 It is (B) to the weight section. Acid-anhydride denaturation polyolefine system resin 1-100 The weight section and (C) The esterification reaction catalyst 0.01 - 5 weight sections, and (D) One or more sorts of bulking agents 0-150 chosen from a fibrous bulking agent and powder-like bulking agent, a tabular bulking agent, and a hollow-like bulking agent Polyacetal resin constituent which blends the weight section and changes.

[Claim 2] (B) Acid-anhydride denaturation polyolefine system resin is polyolefine system resin 100. Polyacetal resin constituent according to claim 1 which denaturalizes the weight section in an acid anhydride 0.1 - 30 weight sections.

[Claim 3] (C) The polyacetal resin constituent according to claim 1 or 2 which is one sort chosen from the group which an esterification reaction catalyst becomes from pyridines, its derivative or those salts and tertiary amine, or its derivative, or two sorts or more.

[Claim 4] (C) The polyacetal resin constituent according to claim 1 or 2 which is one sort chosen from the group which an esterification reaction catalyst becomes from quarternary ammonium salt or its derivative, an aliphatic series organic acid, aromatic series organic acids or those salts, an organometallic compound, a zinc chloride, magnesium titanate, and magnesium zirconate, or two sorts or more.

[Claim 5] (A) For polyacetal resin, the content of the hydroxyl group in resin is 30 mmol/kg. Polyacetal resin constituent of claim 1-4 which is the above thing given in any 1 term.

[Translation done.]